

文章编号 :1005-4537(2000)03-188-05

海水管路系统中铝青铜腐蚀行为的研究

韩 忠¹ 江伟明² 林海潮¹ 赵 晖³

(1. 中国科学院金属腐蚀与防护研究所,金属腐蚀与防护国家重点实验室,沈阳 110015;
2. 中国舰船研究院,北京 100085; 3. 沈阳工业学院,沈阳 110015)

摘要: 在分析测试我国现役舰船海水管路系统中铝青铜管的基础上,探讨了铝青铜管在使用过程中的脱合金腐蚀机制。结果表明,铝青铜发生脱铝腐蚀,脱铝优先发生在 α 相与未分解的共析组织的界面处,然后向共析组织内部发展,并沿着亚稳的共析组织以选择性溶解的形式不断向合金内部扩展,形成疏松多孔的结构,使合金强度大大降低。 α 相几乎不发生脱铝腐蚀。

关键词: 海水管路,铝青铜,脱铝,选择性溶解

中图分类号: TG172.2 **文献标识码:** A

1 前言

由于具有良好的机械性能、加工性能和耐海水腐蚀性能,铜基合金在海洋工程中有广泛的应用^[1]。铜基合金在海水中发生脱合金腐蚀的研究报道很多,通常涉及到的系统主要有 Cu-Zn^[2], Cu-Ni^[3]及 Cu-Al^[4]等。关于铜合金脱合金腐蚀机理的研究主要集中在黄铜脱锌方面^[5-8]。Cu-Al合金脱铝的现象早有报道,但其机理方面一直没有进行深入的研究。

针对我国现役舰船海水管路系统中铝青铜管发生腐蚀开裂,引起海水泄漏的问题,本文对我国现役舰船海水管路系统中的 QAl-9-2 铝青铜管进行了详细的分析测试,并探讨了其在使用过程中的脱铝腐蚀特征,分析了脱铝腐蚀与合金微观组织结构的关系。

2 实验方法

实验用样品均取自我国现役舰船海水管路中的铝青铜管,其服役时间为3年。铝青铜管的牌号为 QAl-9-2,其化学成份(质量分数,wt%)分别为:Al:8.95%,Mn:2.33%,Cu:余量。

首先将铝青铜管横切面、纵切面分别制成金相样品,利用金相显微镜观察铝青铜脱铝前后的微观组织结构,并采用 JSM-6301F 型场发射扫描电镜及 ISIS 300 能谱分析系

* 收稿日期:1999-05-20; 修订日期:1999-08-23

基金项目:海军装备论证中心资助项目及国家重点基础研究专项经费资助项目(G19990650)

作者简介:韩忠(1968~),女(汉族),沈阳市人,副研究员,1997年6月于中国科学院金属研究所获博士学位,同年8月入中国科学院金属腐蚀与防护研究所博士后流动站,现留所工作。

统进行脱铝形貌观察及微区成分分析,其次利用 PW 1700 型 X 射线衍射仪对脱铝前后的相组成进行了测试与分析。

3 实验结果及分析

3.1 铝青铜管的金相观察结果

按照平衡相图,QA19-2 在高温下为 $\alpha + \beta$ 组织, α 相为 Al 在 Cu 中的固溶体, β 相为电子化合物 Cu_3Al 为基的固溶体。在实际生产中 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变往往不能充分进行而保留一部分 β 相, β 相随后分解为 $(\alpha + \gamma)$ 共析体。这种共析体中的 γ 相连续分布于 α 基体中,它相对于 α 相是一个十分危险的阳极,并可作为一个通道,使共析组织发生选择性腐蚀^[9],而实验所用材料的金相组织为基体 α 相和亚稳态 β 相^[10],见图 1。

观察发生腐蚀的区域(见图 2)可以发现,腐蚀只是在亚稳态 β 相内部进行,并且不断向合金内部扩展。 α 相基本上没有发生腐蚀。也就是说,这种亚稳态 β 相组织与 α 相比,具有明显的优先腐蚀倾向,这主要是由于这种亚稳态 β 相的含铝量高于 α 相^[10],导致了化学不均匀性,从而形成微电池,阳极相首先遭到了腐蚀。这说明虽然 β 相相对于 γ 相发生腐蚀的倾向小^[11],但亚稳态的 β 相相对于 α 相仍然极易发生优先腐蚀。

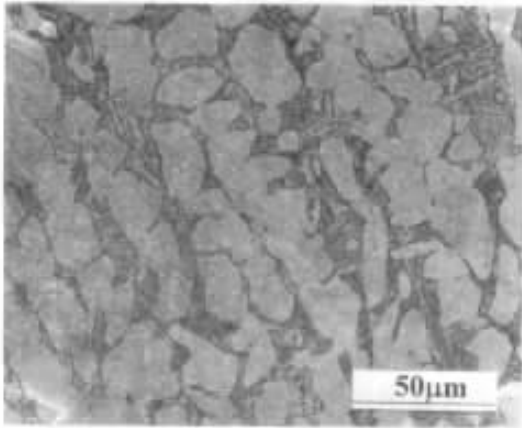


Fig. 1 Optical micrograph of aluminum bronze tube before corrosion

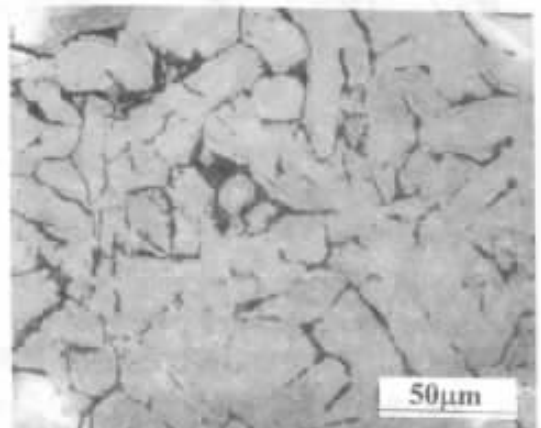


Fig. 2 Optical micrograph of the corroded area in aluminum bronze tube after 3 year service

3.2 铝青铜管腐蚀形貌的 SEM 观察及微区成分的 EDS 分析结果

铝青铜管纵切面的扫描电镜观察结果见图 3,可以发现腐蚀大多是从 α 相与亚稳态 β 相的界面处开始,逐渐在亚稳态 β 相内部延伸。因为该组织沿着加工方向连续分布,腐蚀的部位也沿着这种组织的延伸不断扩展,形成疏松多孔的组织结构,原来的组织已不存在,并且在腐蚀形成的孔洞周围存在一个白亮区。能谱分析结果见表 1。

Table 1 EDAX analysis of aluminum bronze tube after 3 year service

Element	Mass fraction , %		
	α -phase	pit	Bright field
Cu	88.39	96.33	98.86
Al	8.37	2.04	0.74

从表中数据可以看出,孔洞的 Al 含量已经明显低于未发生腐蚀的 α 相区,而孔洞周围的白亮区 Cu 含量高达 98.86% (wt%), Al 含量仅为 0.74% (wt%),基本上已成为纯铜,表明铝青铜管发生了脱铝腐蚀。

铝青铜管的横切面的扫描电镜观察结果见图 4。可以看出,亚稳态的 β 相组织由挤压引起的方向性不明显,但脱铝腐蚀并没有减轻,腐蚀的扩展形成了开裂,开裂到一定程度时,会贯穿整个铝青铜管的厚度,引起海水泄漏,严重影响了舰船的服役能力。

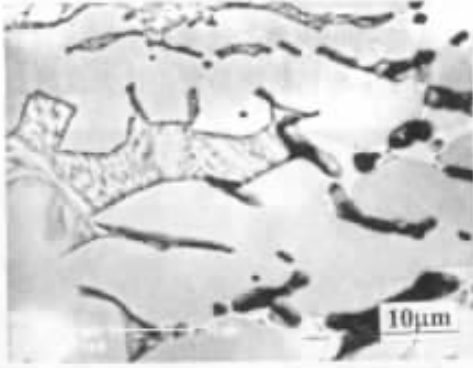


Fig. 3 SEM micrograph of the longitudinal section of aluminum bronze tube after 3 year service

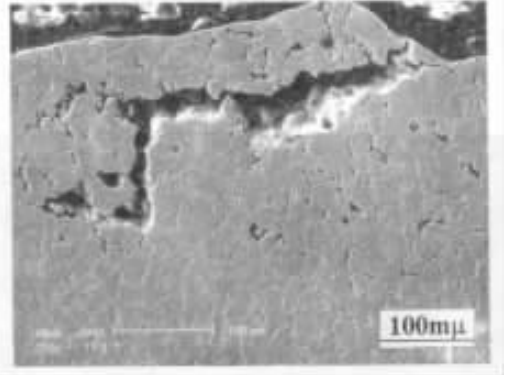


Fig. 4 SEM micrograph of the cross section of aluminum bronze tube after 3 year service

3.3 铝青铜管腐蚀前后相组成的分析结果

X射线的衍射结果见图 5,图 5(a)是未脱铝区域的衍射图谱,合金由 α 相和 Cu_3Al 基亚稳 β 相组成。图 5(b)是脱铝较为严重区域的衍射图谱,合金由纯铜和 α 相组成,而亚稳 β 相的谱峰却不见了。由于 α 相是 Al 在 Cu 中的固溶体, α 相和纯铜的 d 值仅有微小的变化,因此纯 Cu 和 α 相的谱峰非常靠近。仔细观察图 5(b)中 α -Cu 和纯 Cu 的衍射峰,发现两峰交汇处的强度明显提高,为了验证这种现象是由于一种介于纯 Cu 和 α -Cu 成份之间的中间成份的存在,将纯铜和铝青铜混合在一起进行了衍射(见图 6),发现纯 Cu 和 α -Cu 成份之间的强度并没有提高,也就是说,脱合金使得两峰交汇处的强度明显提高。根据文献[12],由于在较低角度的纯铜和 α -Cu 的两个衍射峰非常靠近($2\theta < 2^\circ$),中间成份的存在使两峰交汇处的强度提高比较明显,而在较高角度的纯铜和 α -Cu 的衍射峰已经逐渐分开,即使存在中间成份,两峰交汇处的强度提高也逐渐不明显。这些结果证明了铝青铜管发生的脱铝是以选择性溶解的方式进行的。

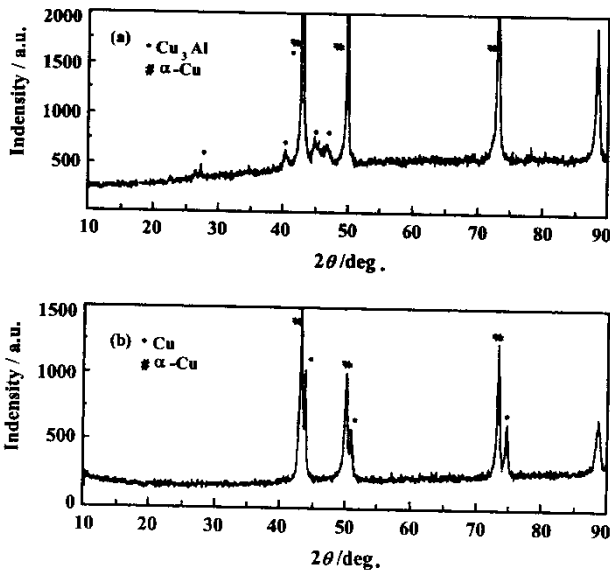


Fig. 5 X-ray diffraction patterns of aluminum bronze tube
(a) without dealloying (b) after dealloying

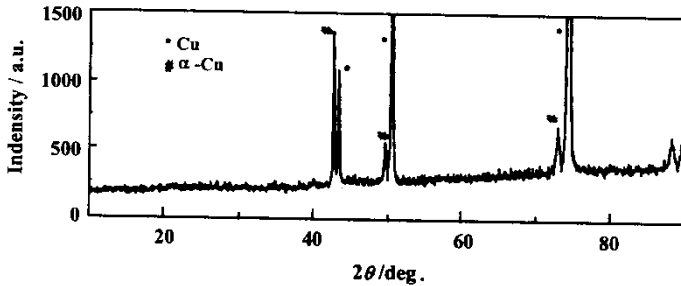


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of the mixture of pure copper and aluminum bronze

4 结论

1) Cu-Al 合金在海水中的脱合金与其微观组织密切相关。亚稳 β 相含 Al 量高, 其脱铝敏感性比 α 相强。

2) 脱铝优先发生在 α 相与亚稳 β 相组织的界面处, 然后向亚稳 β 相内部发展, 并沿着连续分布的亚稳 β 相组织不断向合金内部扩展, 形成疏松多孔的结构, 使合金强度大大降低。

3) 脱铝是以选择性溶解的方式进行的。

参考文献:

- [1] M 舒马赫. 李大超译. 海水腐蚀[M]. 北京: 国防工业出版社, 1985. p98.
- [2] Pickering H W. Formation of new phases during anodic dissolution of Zn-rich Cu-Zn Alloy[J]. Journal of Electrochemical Society, 1970, 117(1): 8-15.
- [3] Beccaria A M, Crousier J. Dealloying of Cu-Ni alloys in natural sea water[J]. British Corrosion Journal, 1989,

24(1):49-52.

- [4] Ateya B G, Fritz J D, Pickering H W. Kinetics of dealloying of a copper-5 atomic percent gold alloy[J]. Journal of Electrochemical Society, 1997, 144(8):2606-2613.
- [5] Costas L P. Potentiostatic method of evaluating the dezincification tendencies of brasses[J]. Corrosion, 1974, 30(5):167-168.
- [6] Lucoy V F. The mechanism of dezincification and the effect of arsenic[J]. British Corrosion Journal, 1965, 1(1):9-14.
- [7] Uhlig H, Gupta K. Critical potentials for stress corrosion cracking of 63-37 brass in ammoniacal and tartrate solutions[J]. Journal of Electrochemical Society, 1975, 122(3):343-350.
- [8] 刘增才, 林乐耘, 刘少峰. 实海暴露黄铜脱锌腐蚀行为及抑制脱锌机理研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1999, 11(2):78.
- [9] Heidersbach R. Clarification of mechanism of the dealloying phenomenon[J]. Corrosion, 1968, 24(2):38-44.
- [10] 洛阳铜加工厂中心实验室金相室. 铜合金金相图谱[M]. 北京:冶金工业出版社, 1983. p91-100.
- [11] Upton B. Corrosion resistance in sea water of medium strength aluminum bronzes[J]. Corrosion, 1963, 19(6):204-209.
- [12] Heidersbach R H, Verink E D. The dezincification of alpha and beta brasses[J]. Corrosion, 1972, 28(11):397-418.

STUDY ON CORROSION BEHAVIOR OF ALUMINUM BRONZE IN SEA WATER PIPE LINE SYSTEM

HAN Zhong¹, JIANG Wei-ming², LIN Hai-chao¹, ZHAO Hui³

(1. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Corrosion and Protection of Metals, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015;

2. Chinese Institute of Ships, Beijing 100085;

3. Shenyang Institute of Technology, Shenyang 110015, China)

Abstract: The dealloying mechanism of material in service was discussed on the basis of analyzing the structural morphologies of aluminum bronze tube used in sea water pipe line system. The microstructure and morphologies of aluminum bronze before and after being corroded were examined by optical microscope and SEM. The compositions of corroded areas were analyzed by EDS and the phases before and after corrosion were determined by XRD. The results revealed that dealuminization corrosion was observed in aluminum bronze tube, and the phenomenon preferentially occurred at the interface of α -phase and metastable β -phase. This set up a path for the selective attack to follow β -phase matrix and eventually penetrated the tube. The α -phase showed a minor tendency to dealuminize.

Key words: Sea water, Aluminum bronze, Dealuminization, Selective Dissolution, XRD